

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060500

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

C08J 3/24
B32B 27/28
B65D 1/09
B65D 65/02
B65D 81/24
C08J 5/00
C08J 5/18
C08K 5/053
C08K 5/17
C08L 21/00
C08L 23/16
C08L 29/04
C08L 53/02
C08L101/02

(21)Application number : 2000-253303

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.2000

(72)Inventor : NAKAMURA EIJI
MASUDA HARUHISA
SASAKI SHIGERU

(54) GAS BARRIER THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic polymer composition which excels in both barrier properties against a gas, an organic liquid, and the like, and flexibility.

SOLUTION: This thermoplastic polymeric composition is obtained by subjecting an ethylene/vinyl alcohol based copolymer, an elastomer having a functional group capable of reacting with a crosslinking agent, and a crosslinking agent to dynamic crosslinking treatment under melting conditions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60500

(P2002-60500A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 J 3/24	C E X	C 0 8 J 3/24	C E X Z 3 E 0 3 3
B 3 2 B 27/28	1 0 2	B 3 2 B 27/28	1 0 2 3 E 0 6 7
B 6 5 D 1/09		B 6 5 D 65/02	E 3 E 0 8 6
65/02		81/24	D 4 F 0 7 0
81/24		C 0 8 J 5/00	4 F 0 7 1
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-253303 (P2000-253303)

(22) 出願日 平成12年8月24日 (2000.8.24)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 中村 英慈

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社

クラレ内

(72) 発明者 増田 晴久

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社

クラレ内

(72) 発明者 佐々木 繁

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社

クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性熱可塑性重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 気体、有機液体等に対する遮断性と柔軟性との両方に優れた熱可塑性重合体組成物を提供する。

【解決手段】 エチレンービニルアルコール系共重合体、架橋剤と反応し得る官能基を有するエラストマーおよび架橋剤を、溶融条件下で動的に架橋処理してなる熱可塑性重合体組成物によって上記課題が解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) エチレンービニルアルコール系共重合体 (I) ;

(ii) 架橋剤と反応し得る官能基を有するエラストマー (II) ; および

(iii) 架橋剤 (III) ;

を、溶融条件下で動的に架橋処理することにより得られる熱可塑性重合体組成物。

【請求項 2】 (i) エチレンービニルアルコール系共重合体 (I) 100 重量部 ;

(ii) 架橋剤と反応し得る官能基を有するエラストマー (II) 5~900 重量部 ; および

(iii) エラストマー (II) 100 重量部に対して架橋剤 (III) 0.05~10 重量部 ;

を、溶融条件下で動的に架橋処理することにより得られる請求項 1 に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 3】 エチレンービニルアルコール系共重合体 (I) のマトリックス中に、架橋剤 (III) により架橋されたエラストマー (II) が直径 0.1 μm ~30 μm の粒子径で分散した構造を有する請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 4】 エラストマー (II) の有する架橋剤と反応し得る官能基が、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、エポキシ基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、プロモ基、ジカルボン酸無水物の構造を有する基および二重結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基である請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 5】 エラストマー (II) が、架橋剤と反応し得る官能基を有し、ビニル芳香族モノマー重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとから主としてなるブロック共重合体である請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 6】 請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる成形品。

【請求項 7】 請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物からなるシートまたはフィルム。

【請求項 8】 請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる層および他の材料からなる層を有する積層構造体。

【請求項 9】 請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる少なくとも 1 つの層を有する飲食品用包装材。

【請求項 10】 請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる少なくとも 1 つの層を有する容器。

【請求項 11】 請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる少なくとも 1 つの層を有する容器用パッキング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体と架橋されたエラストマーとからなる熱可塑性重合体組成物、該重合体組成物からなる成形品および該重合体組成物の用途に関する。本発明の熱可塑性重合体組成物は、気体、有機液体等に対する遮断性と柔軟性の両方に優れることから、シート、フィルム、飲食品用包装材、容器、容器用パッキングなどとして有用である。

10 【0002】

【従来の技術】 エチレンービニルアルコール系共重合体は、気体、有機液体等に対して高度の遮断性を有し、しかも、塩化ビニリデン樹脂や塩化ビニル樹脂のように焼却処分時に有害なガスを発生することがないため、食品包装材等の種々の用途に展開されている。しかしながら、エチレンービニルアルコール系共重合体は柔軟性に劣るために、ポリオレフィン等の軟質樹脂との組成物（特開平 4-164947 号公報参照）または積層体の形で使用されるのが知られている。

20 【0003】 エチレンービニルアルコール系共重合体と他の樹脂とは、通常、親和性が低く相溶性が不良であるために、エチレンービニルアルコール系共重合体に軟質樹脂を配合してなる組成物では、柔軟性、遮断性の両立が不十分である。また、エチレンービニルアルコール系共重合体の層に対して軟質樹脂の層を積層してなる積層体においては、該エチレンービニルアルコール系共重合体層単独に比較して柔軟性が向上しているものの、用途に応じてはまだ柔軟性が不足している場合がある。

【0004】

30 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、エチレンービニルアルコール系共重合体の長所である気体、有機液体等に対する高度の遮断性などを活用し、かつ、その欠点である柔軟性の不足を改善することによって、遮断性と柔軟性の両方に優れた熱可塑性重合体組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、エチレンービニルアルコール系共重合体、架橋剤と反応し得る官能基を有するエラストマーおよび架橋剤を溶融条件下で動的に架橋処理することにより、架橋されたエラストマーがエチレンービニルアルコール系共重合体中に分散して、遮断性と柔軟性とを両立し得る熱可塑性重合体組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、(i) エチレンービニルアルコール系共重合体 (I) ;

(ii) 架橋剤と反応し得る官能基を有するエラストマー (II) ; および

(iii) 架橋剤 (III) ;

50 を、溶融条件下で動的に架橋処理することにより得られ

る熱可塑性重合体組成物である。

【0007】また、本発明は、上記の熱可塑性重合体からなる成形品およびシートまたはフィルムである。

【0008】さらに、本発明は、上記の熱可塑性重合体組成物からなる層および他の材料からなる層を有する積層構造体、並びに上記の熱可塑性重合体組成物からなる少なくとも1つの層を有する飲食品用包装材、容器および容器用パッキングである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明におけるエチレンービニルアルコール系共重合体(I)は、主としてエチレン単位($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)とビニルアルコール単位($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$)とからなる共重合体である。本発明において使用されるエチレンービニルアルコール系共重合体としては、特に限定されることなく、例えば、成形用途で使用されるような公知のものを挙げることができる。ただし、エチレンービニルアルコール系共重合体のエチレン単位の含有量は、気体、有機液体等に対する遮断性の高さ20と成形加工性の良好さの点から、10~99モル%であることが好ましく、20~75モル%であることがより好ましく、25~60モル%であることがさらに好ましく、25~50モル%であることが特に好ましい。エチレンービニルアルコール系共重合体は、後述するように、代表的にはエチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体ケン化物であるが、エチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体ケン化物の場合、脂肪酸ビニルエステル単位のケン化度は、得られるエチレンービニルアルコール系共重合体の遮断性と熱安定性の高さの点から、50モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることがさらに好ましく、98モル%以上であることが特に好ましい。エチレンービニルアルコール系共重合体のメルトフローレート(温度210℃、荷重2.16kgの条件下に、ASTM D1238に記載の方法で測定)は、成形加工性の良好さの点から、0.1~100g/10分であることが好ましく、0.5~50g/10分であることがより好ましく、1~20g/10分であることが特に好ましい。また、エチレンービニルアルコール系共重合体の極限粘度は、フェノール85重量%および水15重量%の混合溶媒中、30℃の温度において、0.1~5dl/gであることが好ましく、0.2~2dl/gであることがより好ましい。

【0011】エチレンービニルアルコール系共重合体には、エチレン単位およびビニルアルコール単位に加えて、少量(好ましくは、全構成単位に対して10モル%以下)であれば、他の構成単位を有していてもよい。他の構成単位としては、プロピレン、イソブチレン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン等の

α -オレフィン; 酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル、バレリン酸ビニルエステル、カプリン酸ビニルエステル、安息香酸ビニルエステル等のカルボン酸ビニルエステル; イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸またはその誘導体(例: 塩、エステル、ニトリル、アミド、無水物など); ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物; 不飽和スルホン酸またはその塩; N-メチルピロリドン; 等から誘導される単位を挙げることができる。またエチレンービニルアルコール系共重合体は、アルキルチオ基などの官能基を末端に有していてもよい。

【0012】エチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、公知の方法に従って、エチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体を製造し、次いで、これをケン化することによってエチレンービニルアルコール系共重合体を製造することができる。エチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体は、例えば、主としてエチレンと脂肪酸ビニルエステルとからなるモノマーを、メタノール、*t*-ブチルアルコール、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒中、加圧下に、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を用いて重合させることによって得られる。該脂肪酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル、バレリン酸ビニルエステル、カプリン酸ビニルエステルなどを使用することができるが、これら中でも酢酸ビニルエステルが好ましい。エチレンー脂肪酸ビニルエステル系共重合体のケン化には、酸触媒またはアルカリ触媒を使用することができる。

【0013】本発明の熱可塑性重合体組成物で用いられる架橋剤と反応し得る官能基を有するエラストマー(I) [以下、エラストマー(II) ということがある。] は、分子中に架橋剤(III) と反応し得る官能基を有するものであれば特に制限されず、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、合成ゴム、天然ゴム等を用いる事が出来る。

【0014】これらのうち、スチレン系エラストマーとしては、ビニル芳香族モノマー重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとから主としてなるブロック共重合体を挙げることができる。該ブロック共重合体を構成するビニル芳香族モノマー重合体ブロックの形成に用いられるビニル芳香族モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、*o*-、*m*-、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレ

ン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどのビニル芳香族化合物を挙げることができる。ビニル芳香族モノマー重合体ブロックは、前記したビニル芳香族化合物の1種のみからなる構造単位を有していても、または2種以上からなる構造単位を有していてもよい。そのうちでも、ビニル芳香族モノマー重合体ブロックはスチレンに由来する構造単位から主としてなっていることが好ましい。

【0015】ビニル芳香族モノマー重合体ブロックは、ビニル芳香族化合物からなる構造単位と共に必要に応じて他の共重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよく、その場合の他の共重合性単量体からなる構造単位の割合は、ビニル芳香族モノマー重合体ブロックの重量に基づいて30重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。その場合の他の共重合性単量体単位としては、例えば1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどの単量体単位を挙げることができる。

【0016】ビニル芳香族モノマー重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとから主としてなるブロック共重合体における共役ジエン重合体ブロックの形成に用いられる共役ジエン化合物としては、イソプレン、ブタジエン、ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどを挙げることができる。共役ジエン重合体ブロックは、これらの共役ジエン化合物の1種から構成されていてもまたは2種以上から構成されていてもよい。共役ジエン重合体ブロックが2種以上の共役ジエン化合物に由来する構造単位を有している場合は、それらの結合形態はランダム、テーパー、一部ブロック状、またはそれらの2種以上の組み合わせなどのいずれであってもよい。

【0017】そのうちでも、共役ジエン重合体ブロックは、イソプレン単位とする主体とするモノマー単位からなるポリイソプレンプロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリイソプレンプロック；ブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるポリブタジエンプロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリブタジエンプロック；或いはイソプレン単位とブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるイソプレン/ブタジエン共重合体ブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロックであることが好ましい。

【0018】共役ジエン重合体ブロックの構成ブロックとなり得る上記したポリイソプレンプロックでは、その水素添加前には、イソプレンに由来する単位は、2-メチル-2-ブテン-1,4-ジイル基 $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]$ ；1,4-結合のイソプレン単位、イソプロベニルエチレン基 $[-CH(C(CH_3)=CH_2)-CH_2-]$ ；3,4-結合のイソプレン単位]および1-メチル-1-ビニルエチレン基 $[-C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-]$ ；1,2-結合のイソプレン単位]からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなっており、各単位の割合は特に限定されない。

【0019】共役ジエン重合体ブロックの構成ブロックとなり得る上記したポリブタジエンプロックでは、その水素添加前には、そのブタジエン単位の70~20モル%、特に65~40モル%が2-ブテン-1,4-ジイル基 $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]$ ；1,4-結合ブタジエン単位]であり、30~80モル%、特に35~60モル%がビニルエチレン基 $[-CH(CH=CH_2)-CH_2-]$ ；1,2-結合ブタジエン単位]であることが好ましい。

【0020】共役ジエン重合体ブロックの構成ブロックとなり得る上記したイソプレン/ブタジエン共重合体ブロックでは、その水素添加前に、イソプレンに由来する単位は2-メチル-2-ブテン-1,4-ジイル基、イソプロベニルエチレン基および1-メチル-1-ビニルエチレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなっており、またブタジエンに由来する単位は2-ブテン-1,4-ジイル基および/またはビニルエチレン基からなっており、各単位の割合は特に制限されない。イソプレン/ブタジエン共重合体ブロックでは、イソプレン単位とブタジエン単位の配置は、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状のいずれの形態になってもよい。そして、イソプレン/ブタジエン共重合体ブロックでは、イソプレン単位：ブタジエン単位のモル比が1:9~9:1であることが好ましく、3:7~7:3であることがより好ましい。

【0021】ビニル芳香族モノマー重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとから主としてなるブロック共重合体は、熱可塑性重合体組成物の耐熱性および耐候性が良好なものとなる点から、その共役ジエン重合体ブロックにおける不飽和二重結合の一部または全部が水素添加（以下「水添」ということがある）されていることが好ましい。その際の共役ジエン重合体ブロックの水添率は50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。

【0022】該ブロック共重合体において、ビニル芳香族モノマー重合体ブロックの分子量および共役ジエン重合体ブロックの分子量は特に制限されないが、水素添加前の状態で、ビニル芳香族モノマー重合体ブロックの数平均分子量が2,500~75,000の範囲内にあり、共役ジエン重合体ブロックの数平均分子量が10,000~150,000の範囲内にいることが、熱可塑性重合体組成物の力学的特性、成形加工性などの点から好ましい。なお、本明細書でいう数平均分子量は、ゲル

パーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、標準ポリスチレン検量線から求めた値をいう。

【0023】何ら限定されるものではないが、該ブロック共重合体は、例えば、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合、シングルサイト重合、ラジカル重合などにより製造することができる。アニオン重合による場合は、例えば、アルキルリチウム化合物などを重合開始剤として用いて、 n -ヘキサンやシクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中で、ビニル芳香族化合物、共役ジエン化合物、架橋剤と反応し得る官能基を有する単量体などを逐次重合させ、所望の分子構造および分子量を有するジブロック共重合体またはトリブロック共重合体を製造した後、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合を停止させることにより製造することができる。

【0024】本発明において架橋剤と反応し得る官能基を有するエラストマー（II）として用いることのできるオレフィン系エラストマーとしては、エチレン-プロピレン共重合体（EPM）、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体（EPDM）、メタロセン系重合触媒を用いたエチレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられる。

【0025】エラストマー（II）として用いることのできる合成ゴムとしては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブチルゴム、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-イソプレンランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリクロロプレン等が挙げられる。さらに、エラストマー（II）としては、天然ゴムを用いてもよく、上記の合成ゴムまたは天然ゴムに含まれる二重結合は、水素添加されていてもよい。

【0026】エラストマー（II）としては、得られる熱可塑性重合体組成物が柔軟性に優れ、架橋剤と反応し得る官能基の導入が容易であること等から、上記した中でもスチレン系エラストマーが好ましく、ビニル芳香族モノマー重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとから主としてなるブロック共重合体がより好ましい。

【0027】エラストマー（II）の有する架橋剤と反応し得る官能基としては、水酸基（例：1級水酸基（ $-CH_2OH$ ））、アミノ基、アルキルアミノ基、エポキシ基、エーテル基（例：アルコキシ基）、カルボキシ基、エステル基（例：アルコキシカルボニル基、アシロキシ基）、アミド基（例：カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アシルアミノ基）、プロモ基、ジカルボン酸無水物の構造を有する基（例：無水マレイン酸基）、二重結合（例：ビニル基）等が挙げられる。架橋剤と反応し得る官能基は、用いる架橋剤（III）との反応性がエチレン-ビニルアルコール系共重合体（I）の有する2級水酸基（ $>CH-OH$ ）に比べて高くなるように、架橋剤（III）との組合せにおいて適宜選択する

ことが好ましい。

【0028】上記の官能基の中では、反応性に富み、エラストマー（II）の架橋度の調節が容易であることから、無水マレイン酸基などのジカルボン酸無水物の構造を有する基が好ましい。

【0029】上記の官能基の含有量は、エラストマー（II）1分子あたり平均0.5個以上であるのが好ましく、1~20個の範囲であるのがより好ましい。官能基のエラストマー（II）への導入方法は特に制限されないが、例えば、（1）エラストマー（II）を形成する単量体の重合時に、架橋剤と反応し得る官能基を有する共重合性単量体、重合開始剤、連鎖移動剤、停止剤等を併用させる方法；（2）エラストマー（II）を形成する単量体の重合時に、保護基の離脱、加水分解等の反応により架橋剤と反応し得る官能基を生成する共重合性単量体、重合開始剤、連鎖移動剤、停止剤等を併用し、重合後に、官能基を生成させる反応を行う方法；（3）官能基を有しない重合体に酸化剤等を反応させて官能基を導入する高分子反応による方法；などを挙げることができる。エラストマー（II）への官能基の導入位置は、分子鎖の主鎖上、短鎖分岐上、末端などいずれであってもよい。

【0030】本発明に用いられる架橋剤（III）は、エラストマー（II）の有する官能基と反応する2官能以上の化合物であり、熱可塑性重合体組成物を製造する溶融混練温度において液体または固体であり、エチレン-ビニルアルコール系共重合体（I）を分解しないものであれば何ら制限されない。

【0031】例えば、エラストマー（II）の有する官能基がジカルボン酸無水物の構造を有する基である場合、架橋剤（III）には、1,9-ノナンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン等のジアミン類；1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール等のジオール類などが好適に用いられる。

【0032】本発明の熱可塑性重合体組成物における上記の成分（I）~（III）の配合割合は、エチレン-ビニルアルコール系共重合体（I）100重量部、成分（I）100重量部に対して架橋剤と反応し得る官能基を有するエラストマー（II）5~900重量部、および成分（II）100重量部に対して架橋剤（III）0.05~10重量部の範囲内であるのが好ましい。

【0033】エチレン-ビニルアルコール系共重合体（I）100重量部に対して、エラストマー（II）の配合量が5~900重量部の範囲内であると、得られる熱可塑性重合体組成物の柔軟性およびガスバリア性が優れたものとなる。

【0034】また、エラストマー（II）100重量部に対して、架橋剤（III）の配合量が0.05~10重量部の範囲内であると、得られる熱可塑性重合体組成物のガスバリア性および成形品の表面外観が優れたものとな

る。

【0035】本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した成分(I)～(III)を、熔融条件下で動的に架橋処理することにより得られる。この工程は、エチレンービニルアルコール系共重合体(I)およびエラストマー

(II)とを熔融混練して微細かつ均一に分散させ、さらに架橋剤(III)によりエラストマー(II)の有する官能基相互間に架橋結合を生じせしめることからなる。熔融混練には、各成分を均一に混合し得る熔融混練装置であればいずれの装置を使用してもよく、そのような熔融混練装置としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどを挙げることができ、中でも混練中の剪断力が大きく連続的に運転できる二軸押出機を使用するのが好ましい。

【0036】本発明の熱可塑性重合体組成物は、具体例として次のような加工工程を経由して製造することが出来る。すなわち、エチレンービニルアルコール系共重合体(I)およびエラストマー(II)を混合し、押出機のホッパーに投入する。エチレンービニルアルコール系共重合体(I)は、一部を押出機の途中から添加してもよい。架橋剤(III)は、エチレンービニルアルコール系共重合体(I)およびエラストマー(II)とともに当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。さらに、2台以上の押出機を使用し、段階的に順次熔融混練してもよい。熔融混練温度は約160～280℃であるのが好ましく、200℃～240℃であるのが好ましい。熔融混練時間は約30秒～5分間であるのが好ましい。

【0037】上記のようにして得られる熱可塑性重合体組成物は、エチレンービニルアルコール系共重合体

(I)のマトリックス中に、架橋剤(III)により架橋されたエラストマー(II)が分散した構造を有するものであり、架橋されたエラストマーの分散粒子径は、直径0.1μm～30μmであるのが好ましく、0.1μm～30μmであるのが好ましい。

【0038】さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物では、より柔軟化を図るためにパラフィン系オイルを含有させてもよい。一般に、プロセスオイルなどとして用いられるオイルは、ベンゼン環やナフテン環などの芳香族環を有する成分、パラフィン成分(鎖状炭化水素)などが混合したものであり、パラフィン鎖を構成する炭素数が、オイルの全炭素数の50重量%以上を占めるものを「パラフィンオイル」と称している。本発明の熱可塑性重合体組成物で用いるパラフィン系オイルとしては、パラフィンオイルと称されているものであればいずれも使用可能であるが、芳香族環を有する成分の含有量が5重量%以下のものが好ましく用いられる。

【0039】パラフィン系オイルの配合量は、エラストマー(II)100重量部に対して200重量部以下であるのが好ましい。パラフィン系オイルの40℃における

動粘度は、 $20 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{秒}$ であるのが好ましく、 $50 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{秒}$ であるのが好ましい。また、流動点は、 $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $-30 \sim 0^\circ\text{C}$ であるのが好ましい。さらに、引火点は、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ であるのが好ましい。パラフィン系オイルは、熱可塑性重合体組成物の製造の際に、エラストマー(II)に含浸させてから熔融混練してもよいし、熔融混練の途中から添加してもよいし、含浸と途中添加を併用してもよい。

【0040】本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した成分の他に、必要に応じて、本発明の効果を実質的に損なわない範囲で、他の重合体を含有していてもよい。配合し得る他の重合体の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル等の樹脂が挙げられる。

【0041】さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、補強、増量、着色などの目的で、必要に応じて無機充填剤や染料などを含有することができる。無機充填剤や染料としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、合成珪素、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウムなどを挙げることができる。無機充填剤や染料の配合量は、熱可塑性重合体組成物の気体、有機液体等への遮断性が損なわれない範囲であることが好ましく、一般にはエチレンービニルアルコール系共重合体(I)とエラストマー(II)の合計100重量部に対して50重量部以下であるのが好ましい。

【0042】また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した成分以外に、必要に応じて架橋助剤、滑剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、発泡剤、香料などの他の成分の1種または2種以上を含有していてもよい。

【0043】本発明の熱可塑性重合体組成物は、ペレット、粉末などの任意の形態にしておいて、成形材料として使用することができる。さらに本発明の重合体組成物は、熱可塑性を有するので、一般の熱可塑性重合体に対して用いられている通常の成形加工方法や成形加工装置を用いて成形加工することができる。成形加工方法としては、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形などの任意の方法を採用することができる。このような方法で製造される本発明の重合体組成物からなる成形品にはパイプ、シート、フィルム、円板、リング、袋状物、びん状物、紐状物、繊維状物などの多種多様な形状のものが包含され、また、他の素材との積層構造体または複合構造体も包含される。他の素材との積層構造を採用することによって、成形品に、耐湿性、機械的特性など、他の素材の有する特性を導入することが可能である。

【0044】本発明の熱可塑性重合体組成物からなる少

なくとも 1 つの層と他の素材からなる少なくとも 1 つの層との積層構造を有する成形品において、該他の素材は、要求される特性、予定される用途などに応じて適切なものを選択すればよい。該他の素材としては、例えば、ポリオレフィン（例：高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン等）、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸エステル共重合体（EEA）、ポリスチレン（PS）、塩化ビニル樹脂（PVC）、塩化ビニリデン樹脂（PVDC）などの熱可塑性重合体などを挙げることができる。

【0045】該積層構造を有する成形品においては、本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層と他の素材からなる基材層との間に接着剤層を介在させてもよい。接着剤層を介在させることによって、その両側の本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層と他の素材からなる基材層とを強固に接合一体化させることができる。接着剤層において使用される接着剤としては、ジエン系重合体の酸無水物変性物；ポリオレフィンの酸無水物変性物；高分子ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール化合物とアジピン酸等の二塩基酸とを重縮合して得られるポリエステルポリオール；酢酸ビニルと塩化ビニルとの共重合体の部分ケン化物など）とポリイソシアネート化合物（例えば、1, 6-ヘキサメチレングリコール等のグリコール化合物と 2, 4-トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物とのモル比 1 対 2 の反応生成物；トリメチロールプロパン等のトリオール化合物と 2, 4-トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物とのモル比 1 対 3 の反応生成物など）との混合物等を使用することができる。なお、積層構造形成のために、共押出、共射出、押出コーティング等の公知の方法を使用することもできる。

【0046】本発明の重合体組成物からなる成形品は、多くの気体、有機液体等に対する優れた遮断性と優れた柔軟性とを兼備しているので、これらの性質が要求される日用品、包装材、機械部品などとして使用することができる。本発明の重合体組成物の特長が特に効果的に発揮される用途の例としては、飲食品用包装材、容器、容器用パッキングなどが挙げられる。これらの用途に供するための成形品においては、該重合体組成物は少なくとも 1 つの層を形成していればよく、該重合体組成物からなる単層構造のもの、および該重合体組成物からなる少なくとも 1 つの層と他の素材からなる少なくとも 1 つの層との積層構造のものの中から適宜選ぶことができる。上記の飲食品用包装材、容器、および容器用パッキングでは、大気中の酸素ガスの透過と内容物の揮発性成分の透過を阻止できることから、内容物の長期保存性に優れる。

【0047】なお、本発明の重合体組成物からなる成形品は、廃棄の際に、溶融させて再使用することができる。

【0048】

【実施例】以下に本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。また、下記の実施例、比較例で得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、以下のようにして成形品（試験片）をつくり、それらの物性、すなわち、酸素透過係数、弾性率、100%モジュラス、引張破断強度、引張破断伸び、エラストマー分散粒子径を次のようにして測定した。

【0049】（1）酸素透過係数の測定：以下の実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、そのペレットを圧縮成形機により加熱下に圧縮成形し、厚さ 100 μ m のシート状試験片を作製し、これらを用いて酸素透過係数の測定を行った。酸素透過係数の測定はガス透過率測定装置（柳本製作所製「GTR-10」）を用いて、酸素圧 0.34 MPa、温度 35 $^{\circ}$ C、湿度 0% RH の条件で行った。

【0050】（2）弾性率の測定：以下の実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、そのペレットを圧縮成形機により加熱下に圧縮成形し、厚さ 1 mm のシート状試験片を作製し、これから幅 5 mm の短冊を作製し、引張での動的粘弾性測定を行った。動的粘弾性の測定は粘弾性解析測定装置（レオロジ社製「DVE-V4」）を用いて、周波数 1 Hz の条件で行なった。

【0051】（3）引張破断強度、引張破断伸びおよび 100%モジュラスの測定：以下の実施例、比較例または参考例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、15 トン射出成形機〔FANUC 社製「ROBOSHOT- α 15」〕を用いて、シリンダー温度 210 $^{\circ}$ C、金型温度 40 $^{\circ}$ C の条件下で成形し、厚み 2 mm、幅 5 mm のダンベルを製造した。これにより得られたダンベル試験片を用いて、オートグラフ（島津製作所社製）を使用して、JIS-K6301 に準じて、500 mm/分の条件下で引張破断強度、引張破断伸びおよび 100%モジュラスを測定した。

【0052】（4）エラストマーの平均分散粒子径の測定：以下の実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物の切断面を電子染色し、走査電子顕微鏡で観察することにより求めた。なお、下記の表 2 において、エラストマーが分散相にならずマトリックス相となっているもの、または単一相からなるものは、「—」で示した。

【0053】また、以下の実施例、比較例および参考例で用いたエチレン-ビニルアルコール系共重合体

（I）、エラストマー（II）および架橋剤（III）の内容は次のとおりである。

【0054】〔エチレン-ビニルアルコール系共重合体

(I) エチレン単位含有量が47モル%であるエチレン-酢酸ビニルエステル共重合体のケン化物：クラレ社製「エパールEP-G110A」。

【0055】[エラストマー(II-1)] ポリスチレンブロック-水添ポリブタジエンブロック-ポリスチレンブロックからなり無水マレイン酸により変性されたトリブロック共重合体(スチレン単位含有量20重量%、酸価10mg CH₃ONa/g)：旭化成工業社製「タフテックM1943」。

【0056】[架橋剤(III)] 1,9-ノナンジアミン。

【0057】《実施例1~4》

(1) 上記したエチレン-ビニルアルコール系共重合体(I)、エラストマー(II)および架橋剤(III)を、下記の表1に示す割合で予備混合した後、二軸押出*

*機(Krupp Werner & Pfleiderer社製「ZSK-25WLE」)に供給して、シリンダー温度200℃およびスクリュウ回転数350rpmの条件下に熔融混練し、押出し、切断して熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。なお、実施例4においては、プロセスオイル(IV)として出光興産社製「PW-380」を用いた。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法でプレスフィルムおよび成形品(試験片)を製造し、その酸素透過係数、20℃での弾性率、引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスを上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0058】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
エチレン-ビニルアルコール系 共重合体 I	70	50	30	30
エラストマー II-1	30	50	70	47
架橋剤 III	0.7	0.7	0.7	0.7
プロセスオイル IV	—	—	—	23
酸素透過係数(ml・20μm /m ² ・day・atm)	17	100	2000	700
弾性率 (Pa)	1.2×10 ⁹	5.5×10 ⁸	2.3×10 ⁸	9.7×10 ⁷
100%モジュラス (MPa)	23	18	12	9
引張破断強度 (MPa)	30	19	16	13
引張破断伸び (%)	130	280	250	300
平均分散粒径 (μm)	1	3	3	10

【0059】《比較例1、2》

(1) 上記したエチレン-ビニルアルコール系共重合体(I)およびエラストマー(II)を、下記の表2に示す割合で予備混合した後、架橋剤(III)を添加せずに、二軸押出機(Krupp Werner & Pfleiderer社製「ZSK-25WLE」)に供給して、シリンダー温度200℃およびスクリュウ回転数350rpmの条件下に熔融混練し、押出し、切断して熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。なお、比較例2においては、エラストマーとして、架橋剤と反応し得る官能基をもたないスチレン系エラストマー(II-2)：クラレ社製「セプトン2002」を使用した。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物の

ペレットを用いて、上記した方法でプレスフィルムおよび成形品(試験片)を製造し、その酸素透過係数、弾性率、引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスを上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0060】《比較例3、4》

(1) ペレットを単独で用いて、上記した方法でプレスフィルムおよび成形品(試験片)を製造した。

(2) 酸素透過係数、弾性率引張破断強度、引張破断伸びおよび100%モジュラスを上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0061】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
エチレン・ビニルアルコール系 共重合体 I	30	30	100	—
エラストマー II-1	70	—	—	100
エラストマー II-2	—	70	—	—
架橋剤 III	—	—	—	—
酸素透過係数($\text{ml} \cdot 20 \mu\text{m}$ $/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	20000	43000	5	100000
弾性率 (Pa)	5.4×10^7	3.0×10^7	1.7×10^9	8×10^9
100%モジュラス (MPa)	7.5	7.0	—	1.9
引張破断強さ (MPa)	10	9	62	7.4
引張破断伸び (%)	260	280	15	600
平均分散粒径 (μm)	—	—	—	—

【0062】上記の表1の結果から、エチレン・ビニルアルコール系共重合体(I)、エラストマー(II)および架橋剤(III)を用いて製造した実施例1~4の熱可塑性重合体組成物を用いると、酸素透過係数において約 $17 \sim 2000 \text{ ml} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ($1.9 \sim 230 \text{ fm} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{Pa} \cdot \text{s}$)の値を示したようにガスバリア性が良好であり、力学的特性、柔軟性、弾性などの各種物性に優れる高品質の成形品が円滑に得られることがわかる。

【0063】上記の表2の結果から、エチレン・ビニルアルコール系共重合体(I)、エラストマー(II)を含有し、架橋剤を添加しない比較例1の熱可塑性重合体組成物を用いると、酸素透過係数において約 $20000 \text{ ml} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ($= 2300 \text{ fm} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{Pa} \cdot \text{s}$)の値を示したようにガスバリア*

20*性に劣っており、且つ力学的特性の点でも十分には良好ではないことがわかる。上記の表2の結果から、エチレン・ビニルアルコール系共重合体(I)、官能基を有しないエラストマー(II-2)を含有する比較例2の熱可塑性重合体組成物を用いると、酸素透過係数において約 $43000 \text{ ml} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ($= 4900 \text{ fm} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{Pa} \cdot \text{s}$)の値を示したようにガスバリア性に劣っており、且つ力学的特性の点でも十分には良好ではないことがわかる。

【0064】

30 【発明の効果】本発明の熱可塑性重合体組成物は、気体、有機液体等に対する遮断性に優れ、しかも柔軟性も良好であるため、これらの性質が要求される飲食品用包装材、容器、容器用パッキングなどの用途において有効に利用される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 8 J 5/00
5/18
C 0 8 K 5/053
5/17
C 0 8 L 21/00
23/16
29/04
53/02
101/02

C 0 8 J 5/18
C 0 8 K 5/053
5/17
C 0 8 L 21/00
23/16
29/04
53/02
101/02
B 6 5 D 1/00

4 F 1 0 0
4 J 0 0 2
S
A

F ターム(参考) 3E033 BA30 BB04 CA16
3E067 AB01 BB14A CA04 FC01
GD01 GD02
3E086 AB01 BA02 BA15 BB01 BB66
BB74
4F070 AA08 AA13 AA28 AB01 AB08
AB16 AC36 AC46 AE08
4F071 AA12 AA12X AA13 AA15
AA15X AA20 AA20X AA21
AA22 AA22X AA28 AA28X
AA29 AA34 AA34X AA75
AA76 AC05 AC12 AE02 AF08
AH04 AH05 BB03 BB04 BB05
BB06 BC01 BC04 BC07
4F100 AH02A AH03A AK11A AK11J
AK28A AK28J AK69A AK69J
AK73A AK73J AL01A AL05A
AL09A AT00B BA02 BA07
CA02A DE01A EJ05A GB23
JD02 JK01 JK17 YY00A
4J002 AC03X AC06X AC07X AC08X
AC09X BB14X BB18X BE03W
BP01X EC04G EN036 FD146
GG00